



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 41 32 275 A 1**

51 Int. Cl. 5:
G 11 B 5/716
G 11 B 5/702
C 09 D 5/23
C 09 D 127/06
C 09 D 131/04

21 Aktenzeichen: P 41 32 275.4
22 Anmeldetag: 27. 9. 91
43 Offenlegungstag: 2. 4. 92

DE 41 32 275 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
27.09.90 JP 2-258533

71 Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

74 Vertreter:
Solf, A., Dr.-Ing., 8000 München; Zapf, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 5600 Wuppertal

72 Erfinder:
Tnaba, Hiroo; Takahashi, Masatoshi; Taga, Kazuaki,
Odawara, Kanagawa, JP

54 **Magnetisches Aufzeichnungsmedium**

57 Es wird ein magnetisches Aufzeichnungsmedium beschrieben, umfassend einen nichtmagnetischen Träger mit wenigstens zwei darauf ausgebildeten magnetischen Schichten, wobei diese wenigstens zwei magnetischen Schichten durch aufeinanderfolgendes Aufbringen einer ersten magnetischen Schicht, enthaltend ein erstes ferromagnetisches Pulver und ein erstes Bindemittel auf eine Oberfläche des nichtmagnetischen Trägers und danach einer zweiten magnetischen Schicht, enthaltend ein zweites Bindemittel und ein zweites ferromagnetisches Pulver, während die erste Schicht im Naßzustand ist, ausgebildet sind, die erste magnetische Schicht das erste Bindemittel in einer Menge von 10 bis 27 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ersten ferromagnetischen Pulvers enthält, die zweite magnetische Schicht das zweite Bindemittel in einer Menge von 14 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des zweiten ferromagnetischen Pulvers, enthält, die Menge des ersten Bindemittels, das in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, kleiner ist als diejenige des zweiten Bindemittels, das in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, mit einem Unterschied zwischen den beiden von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, und das Verhältnis (A/B) der Trockendicke (A) der ersten magnetischen Schicht zu der Trockendicke (B) der zweiten magnetischen Schicht 0,5 bis 3,2 beträgt. Das magnetische Aufzeichnungsmedium weist ausgezeichnete elektromagnetische Konversionscharakteristiken und Laufstabilität auf.

DE 41 32 275 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, insbesondere ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit wenigstens zwei magnetischen Schichten, das ausgezeichnete elektromagnetische Eigenschaften und Laufstabilität aufweist.

Mit gestiegenen Anforderungen an die Aufzeichnungsdichte in den letzten Jahren entstand das Verlangen nach magnetischen Aufzeichnungsmedien, bei denen ferromagnetisches Pulver mit feinerer Teilchengröße verwendet wird und die magnetische Schichten mit höherer Oberflächenglattheit aufweisen. Jedoch führen feineres ferromagnetisches Pulver und glattere Oberflächen der magnetischen Schicht zu einer Zunahme des Reibungskoeffizienten der Oberflächen der magnetischen Schicht. Folglich ist es schwierig, die Laufhaltbarkeit und Laufstabilität zu verbessern, ohne die Tönhöhenschwankungscharakteristiken nachteilig zu beeinflussen.

Für eine herkömmliche Mehrfachbeschichtung mit magnetischen Schichten wurde hauptsächlich ein aufeinanderfolgendes Beschichten durchgeführt. Typischerweise wurden Verbesserungen in dem S/N-Verhältnis und dem Output erzielt, indem die Teilchengröße des ferromagnetischen Pulvers, das in einer zweiten magnetischen Schicht enthalten ist (einer oberen Schicht) verkleinert wurde.

Wird jedoch die Teilchengröße des ferromagnetischen Pulvers in der oberen Schicht verkleinert, kann Pulver aus der magnetischen Schicht ausfallen (powder dropping), wodurch Stockungen verursacht und der Lauf behindert werden. Weiterhin ist der μ -Wert (Reibungskoeffizient) der magnetischen Schicht erhöht, so daß sich Probleme hinsichtlich der Laufstabilität ergeben können.

Viele Kopfhörer-Stereogeräte für Audiokassetten sind in den Gebrauch gekommen. Die Kassettenspieler für diese mobilen Systeme sind Minimalton-Wiedergabegeräte mit einer Wiedergabefähigkeit, die typisch für Geräte, die bequem zu transportieren oder zu tragen sind, ist. Jedoch ist die Verbrauchsleistung eingeschränkt, um eine Miniaturisierung der Tonwiedergabegeräte zu ermöglichen. Folglich sind diese Kassettenspieler/Tonwiedergabegeräte schwächer in der Übertragungsleistung als herkömmliche Rekorder für Audiokassetten und somit anfällig für eine erhöhte Tönhöhenschwankung. Magnetische Aufzeichnungsmedien mit besserer Laufstabilität als herkömmliche magnetische Aufzeichnungsmedien wurden verlangt, um diese mit den miniaturisierten Abspielgeräten verbundenen Nachteile auszugleichen.

Hinsichtlich der Verbesserung der Laufstabilität ist eine Zusetzung einer großen Menge von Ruß in die zweite magnetische Schicht (die obere Schicht) wirksam. Eine Vergrößerung der Menge der Teilchen, welche in der obersten Schicht enthalten sind, führt zu oder verschlimmert jedoch das Problem des Pulverausfalls während des Laufs.

Zur Vermeidung des Problems des Pulverausfalls wurde eine Erhöhung der Menge des Bindemittels, welches in der obersten Schicht enthalten ist, versucht, wie beschrieben in JP-A-58-56 228, JP-A-58-56 230 und JP-A-54-48 504 (der Ausdruck "JP-A" bedeutet "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung").

Jedoch wird im Falle der aufeinanderfolgenden Beschichtung mit einem erhöhten Anteil des Bindemittels, welches in der oberen Schicht enthalten ist, eine klar ausgeprägte Grenzfläche zwischen oberer und niederen Schichten, welche sich hinsichtlich der Verteilung der Bindemittelmenge stark unterscheiden, ausgebildet. Dies erzeugt und bewahrt eine innere Spannung in den magnetischen Schichten. Die Folge ist eine starke Kontraktion der oberen Magnetschicht, die das Bindemittel in einer größeren Menge enthält.

Das Bewahren der Spannung in den magnetischen Schichten führt zu einer leichten Abtrennung der oberen magnetischen Schicht beim wiederholten Abspielen und verschlimmert das Problem der Pulverabsetzung. Weiterhin kräuseln oder krümmen sich die magnetischen Schichten deutlich, so daß ein stabiler Kontakt mit einem Tonkopf unmöglich gewährleistet ist.

Für Tonbänder, welche mittels eines herkömmlichen Verfahrens mit aufeinanderfolgender Beschichtung gewonnen wurden, gilt gemeinhin, daß die zweite magnetische Schicht (die obere Schicht) nach dem Abschluß der Härtung der ersten magnetischen Schicht (der unteren Schicht) aufgebracht wird. Folglich tritt eine klar ausgeprägte Grenzschicht auch zwischen den magnetischen Schichten auf, die sich im allgemeinen hinsichtlich der Verteilung der Bindemittelmenge stark voneinander unterscheiden, wobei sich in den magnetischen Schichten eine innere Spannung ausbildet. In extremen Fällen wird eine Trennung der zweiten magnetischen Schicht von der ersten Magnetschicht beobachtet und Anomalien, wie Stockungen, treten manchmal beim Abspielen auf. Selbst wenn die Trennung nicht eintritt, ist das Band deutlich gekräuselt, was das Aufrechterhalten eines angemessenen Kontakts zu dem Tonkopf oft unmöglich macht.

Zur Lösung der Probleme, die mit dem oben beschriebenen Verfahren mit aufeinanderfolgender Beschichtung verbunden sind, wurde neuerdings eine gleichzeitige Vielschichtbeschichtung oder Naß-auf-Naß-Beschichtung entwickelt. Beispielsweise wurde die Art der Bindemittel und die Anzahl der in dem Bindemittel enthaltenen funktionellen Gruppen eingestellt, um die Verschlechterung der Laufhaltbarkeit, hervorgerufen durch die Verkleinerung der Teilchengröße des ferromagnetischen Pulvers, welches in der oberen Schicht enthalten ist, auszugleichen, wie beispielsweise beschrieben in JP-A-63-1 46 211, JP-A-63-1 46 209, JP-A-63-1 46 210, JP-A-63-2 61 529 und JP-A-63-2 61 530.

Bei einem solchen Naß-auf-Naß-Beschichtungsverfahren wird eine Ausführungsform, bei der die Bindemittelmenge in der oberen und unteren Schicht ausgebildet ist, in der JP-A-2-1 01 627 offenbart. Ein darin beschriebenes magnetisches Aufzeichnungsmedium ist für Videokassetten vorgesehen. Das Medium umfaßt einen nichtmagnetischen Träger mit einer ersten magnetischen Schicht und einer zweiten magnetischen Schicht, wobei die zweite magnetische Schicht gebildet wird, während die erste magnetische Schicht noch im Naßzustand ist und sowohl die erste als auch die zweite magnetische Schicht ein Vinylchloridharz oder ein Celluloseharz als Teil eines Bindemittels enthalten, und das Verhältnis $(A/C - 1 \times 100)$ der gesamten Menge (A) des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers, bezogen auf die Menge des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers, zu der gesamten Menge (C) des in der zweiten magnetischen Schicht

enthaltenen Bindemittels, bezogen auf die Menge des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers $\pm 5\%$ bis $\pm 20\%$ beträgt.

Magnetische Aufzeichnungsmedien, die für Videokassetten vorgesehen sind, sind jedoch im Gestaltungsprinzip von magnetischen Aufzeichnungsmedien für Audiokassetten verschieden. Es ist gemeinhin nicht möglich, erstere mit letzterer auszutauschen. Bei Videokassetten mit magnetischem Aufzeichnungsmedium tritt das Problem der Kräuselung nicht auf, weil die erste magnetische Schicht relativ dünn ist. Andererseits sind die Medien für Videokassetten hinsichtlich ihrer elektromagnetischen Eigenschaften bei Aufnahmen im langwelligen Bereich, welcher für ein Audioband typisch ist, unbefriedigend, da die erste magnetische Schicht dünn ist und insbesondere den Nachteil aufweist, daß die Leistung, die MOL, bei 10 kHz abnimmt, was dem Gebrauch desselben Bindemittels in der ersten Schicht und in der zweiten Schicht zugeschrieben wird. In jüngeren Jahren wurde eine Verbesserung der Qualität von hohen Tönen bei Audiobändern gefordert, und eine Verminderung der Leistung bei 10 kHz war ein ernstes Problem.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit ausgezeichneten elektromagnetischen Eigenschaften und ausgezeichneter Laufstabilität zu schaffen, insbesondere ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, dessen Laufstabilität bei Bandgeräten mit schwacher Übertragungsleistung, wie Kopfhörer-Stereogeräte, verbessert ist und dessen elektromagnetische Eigenschaften im langwelligen Bereich ebenfalls verbessert sind.

Diese Aufgabe wird durch ein magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des magnetischen Aufzeichnungsmediums.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, umfassend einen nichtmagnetischen Träger mit wenigstens zwei darauf ausgebildeten magnetischen Schichten, wobei diese wenigstens zwei magnetische Schichten durch aufeinanderfolgendes Aufbringen einer ersten magnetischen Schicht (eine untere Schicht), enthaltend ein erstes ferromagnetisches Pulver und ein erstes Bindemittel, auf eine Oberfläche des nichtmagnetischen Trägers und danach einer zweiten magnetischen Schicht (eine obere Schicht), enthaltend ein zweites Bindemittel und ein zweites magnetisches Pulver, während die erste magnetische Schicht im Naßzustand ist, ausgebildet sind und die erste magnetische Schicht (die untere Schicht) das erste Bindemittel in einer Menge von 10 bis 27 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ersten ferromagnetischen Pulvers in der unteren Schicht enthält, die zweite magnetische Schicht (die obere Schicht) das zweite Bindemittel in einer Menge von 14 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des zweiten ferromagnetischen Pulvers in der oberen Schicht enthält; die Menge des ersten Bindemittels, das in der ersten magnetischen Schicht (der unteren Schicht) enthalten ist, kleiner ist als diejenige des zweiten Bindemittels, das in der zweiten magnetischen Schicht (der oberen Schicht) enthalten ist und wobei die Differenz zwischen den beiden 0,5 bis 10 Gew.-Teile beträgt und das Verhältnis (A/B) der Trockendicke (A) der ersten magnetischen Schicht zu der Trockendicke (B) der zweiten Magnetschicht 0,5 bis 3,2 beträgt.

Die Menge des ersten Bindemittels in der ersten magnetischen Schicht beträgt vorzugsweise 13 bis 25 Gew.-Teile, insbesondere 15 bis 23,5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ersten ferromagnetischen Pulvers. Die Menge des zweiten Bindemittels in der zweiten magnetischen Schicht beträgt vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-Teile, insbesondere 16 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des zweiten ferromagnetischen Pulvers. Die Differenz zwischen den Mengen des ferromagnetischen Pulvers in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht liegt vorzugsweise bei 1 bis 7 Gew.-Teilen, insbesondere bei 1 bis 5 Gew.-Teilen. Das Verhältnis der Trockendicke der ersten magnetischen Schicht und derjenigen der zweiten magnetischen Schicht liegt vorzugsweise bei 0,6 bis 3,0, insbesondere bei 0,8 bis 2,5.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform gemäß der Erfindung wird ein magnetisches Aufzeichnungsmedium geschaffen, bei dem das zweite Bindemittel, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, eine -OH- oder -COOM-Gruppe (wobei M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Na oder K steht) aufweist, und das erste Bindemittel, welches in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, eine $-N^+R_3X^-$, $-SO_3M^-$, $-OSO_3M^-$, $-PO_3M_2^-$ oder $-OPO_3M_2^-$ -Gruppe enthält (wobei R für eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoff, vorzugsweise CH_3 oder H, X für ein Anion, vorzugsweise Cl^- oder Br^- , und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Na oder K steht) und die Trockendicke der zweiten magnetischen Schicht 1 bis 3 μm beträgt.

Bei der Erfindung werden relativ kleine Menge eines Bindemittels mit einem hohen Dispersionsvermögen in der ersten magnetischen Schicht eingesetzt, um den Packungsgrad und das Dispersionsvermögen des ferromagnetischen Pulvers zu erhöhen, und um insbesondere die Leistung bei 10 kHz zu verbessern, wodurch die Qualität der Niedertonwiedergabe beeinflußt wird. Weiterhin wird ein Bindemittel mit geeignetem Dispersionsvermögen in relativ großen Mengen in der zweiten magnetischen Schicht verwendet, so daß die Absetzung oder das Ausfallen der Teilchen verhindert wird und die Niederpegelung (level down) nach dem Lauf verbessert ist. Die Oberfläche der magnetischen Schicht weist eine geeignete Oberflächenunebenheit auf und der μ -Wert ist reduziert, wodurch Tonhöhenchwankungen vermieden werden. Darüber hinaus wird das gleichzeitige oder Naß-auf-Naß-Beschichtungsverfahren bei der Erfindung eingesetzt. Folglich tritt das Problem der Kräuselung nicht auf, selbst wenn die zweite magnetische Schicht relativ dick ist.

Wird die zweite magnetische Schicht mit einer Dicke, bei der das Verhältnis (A/B) (entsprechend: Trockendicke (A) der ersten magnetischen Schicht/Trockendicke (B) der zweiten magnetischen Schicht) im Bereich von 0,5 bis 3,2 liegt, aufgebracht und die sich ergebende Schichtstruktur ist für den Gebrauch als magnetisches Aufzeichnungsmedium zur Audiowiedergabe geeignet, führt der Gebrauch eines herkömmlichen sequentiellen Beschichtungsverfahrens zu einer klaren Grenzfläche zwischen den magnetischen Schichten und das Band kräuselt sich leicht. Bei der Erfindung wird jedoch die zweite magnetische Schicht und jegliche darauf weitere aufgebraachte Schicht jedoch in Folge im Naß-auf-Naß-Zustand nach der Bildung der ersten magnetischen Schicht erzeugt, wobei die Konzentration des Bindemittels sich kontinuierlich an der (den) Grenzfläche(n) ändert. Somit kann die

Kräuselung verhindert werden. Weiterin kann durch Erhöhung der Menge des Bindemittels, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, die Absetzung der Teilchen verhindert werden und die Niederpegelung (level down) nach dem Lauf verbessert werden. Auch das Festsetzen des oben angeführten A/B-Verhältnisses von 0,5 bis 3,2 führt zu einer deutlichen Verbesserung der MOL 10k.

Bei der Erfindung ist es von Vorteil, wenn das Bindemittel, welches in der ersten magnetischen Schicht verwendet wird, eine polare Gruppe, wie $-N^+R_3X^-$, $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-PO_3M_2$ oder $-OPO_3M_2$ (R, X und M wie oben definiert), enthält, wodurch das Dispersionsvermögen verbessert wird. Weiterhin wird der Packungsgrad durch eine Verminderung der Menge des Bindemittels in der ersten magnetischen Schicht erhöht. Dadurch wird der MOL 10k deutlich verbessert.

Andererseits wird ein Bindemittel mit einer $-OH$ -Gruppe oder eine $-COOH$ -Gruppe in der zweiten magnetischen Schicht verwendet, so daß das Dispersionsvermögen nicht übermäßig erhöht wird. Das Bindemittel in der zweiten magnetischen Schicht wird in relativ großen Mengen verwendet und folglich wird der Packungsgrad nicht erhöht, während geeignete Flexibilität und gute Laufeigenschaften geschaffen werden. Weiterhin wird das Bindemittel mit relativ geringem Dispersionsvermögen in der zweiten magnetischen Schicht verwendet. Eine geeignete Unebenheit wird somit auf der Oberfläche der magnetischen Schicht ausgebildet und der μ -Wert nimmt ab, wodurch Tönhöhenschwankungen vermieden werden können.

Insbesondere kann ein ausgezeichnetes magnetisches Aufzeichnungsmedium zur Audiowiedergabe erstellt werden, in dem die zweite magnetische Schicht in einer Dicke von 1 bis 3 μm ausgebildet wird.

Die $-N^+R_3X^-$, $-SO_3M$, $-PO_3M_2$ -Gruppen und ähnliche polare Gruppen des Bindemittels, das in der ersten magnetischen Schicht verwendet wird, sind stark in Basizität oder Acidität, so daß sie dazu neigen, fest durch basisch aktive Plätze oder saure aktive Plätze des ferromagnetischen Pulvers adsorbiert zu werden, wodurch das Dispersionsvermögen des ferromagnetischen Pulvers verbessert werden kann. Andererseits haben die $-OH$ - und $-COOM$ -Gruppen der Bindemittel, welche in der zweiten magnetischen Schicht Verwendung finden, keine sehr starke Affinität zu ferromagnetischem Pulver und folglich werden diese Gruppe durch das ferromagnetische Pulver nicht stark adsorbiert. Jedoch geben diese Gruppen den Bindemitteln eine geeignete Weichheit.

Andere bevorzugte Ausführungsformen gemäß der Erfindung umfassen die folgenden:

1) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem die Dicke der ersten magnetischen Schicht vorzugsweise 1,5 bis 5 μm , vorzugsweise 2 μm oder mehr und weniger als 4 μm beträgt.

2) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem die Dicke der zweiten magnetischen Schicht vorzugsweise 1,0 bis 3 μm , insbesondere 1,5 bis 2,6 μm beträgt.

3) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem das ferromagnetische Pulver, welches in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 50 m^2/g oder weniger, gemessen mit dem BET-Verfahren, und eine Kristallitgröße von 20 nm (200 Å) oder mehr, insbesondere eine spezifische Oberfläche von 40 m^2/g oder weniger und eine Kristallitgröße von 21 nm (210 Å) oder mehr, aufweist.

4) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem das ferromagnetische Pulver, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 25 bis 80 m^2/g , gemessen mit dem BET-Verfahren, und eine Kristallitgröße von 45 bis 10 nm (450 Å bis 100 Å), insbesondere eine spezifische Oberfläche von 35 bis 60 m^2/g und eine Kristallitgröße von 15 bis 35 nm (150 bis 350 Å) aufweist.

5) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem das Bindemittel, welches in der ersten magnetischen Schicht verwendet wird, Vinylchlorid oder Vinylacetat, und NR_3X als polare Gruppe, wobei R für eine Alkylgruppe und X für ein Anion steht, enthält.

6) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem γ - Fe_2O_3 oder CO-modifiziertes γ - Fe_2O_3 mit einer Koerzitivkraft (Hc) von 400 bis 900 Oe als ferromagnetisches Pulver der oberen Schicht verwendet wird, γ - Fe_2O_3 oder CO-modifiziertes γ - Fe_2O_3 mit einem Hc-Wert von 300 bis 700 Oe als ferromagnetisches Pulver der unteren Schicht verwendet wird, das ferromagnetische Pulver der oberen Schicht eine größere Koerzitivkraft als das der unteren Schicht aufweist, und die Differenz in der Koerzitivkraft zwischen den beiden im Bereich von 100 bis 300 Oe liegt.

7) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem die obere Schicht eine magnetische Restflußdichte Br von 1500 bis 2500 Gauß aufweist, die untere Schicht einen Br-Wert von 1700 bis 2800 Gauß aufweist, der zwischen den beiden bei 200 bis 600 Gauß liegt.

8) Magnetisches Aufzeichnungsmedium, bei dem die Rußmenge, die in der ersten magnetischen Schicht (die untere Schicht) enthalten ist, nicht mehr als 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers beträgt, die Rußmenge, die in der zweiten magnetischen Schicht (die obere Schicht) enthalten ist, zumindest 0,5 Gew.-Teile beträgt, die in der zweiten magnetischen Schicht enthaltene Rußmenge größer als diejenige, die in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, ist und die Differenz zwischen den beiden 0,5 Gew.-Teile oder mehr beträgt.

Die nach dem BET-Verfahren gemessene spezifische Oberfläche des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers gemäß der Erfindung liegt vorzugsweise bei 25 bis 80 m^2/g , insbesondere bei 35 bis 60 m^2/g . Ist die spezifische Oberfläche geringer als 25 m^2/g , ergibt sich eine Neigung zur ungünstigen Verstärkung von Störgeräuschen, übersteigt sie 80 m^2/g , treten bei der Erstellung der Oberflächeneigenschaften leicht unvorteilhafte Schwierigkeiten auf. Die magnetischen Teilchen, welche in der zweiten magnetischen Schicht gemäß der Erfindung enthalten sind, weisen vorzugsweise eine Kristallitgröße von 10 bis 45 nm (100 bis 450 Å), insbesondere von 15 bis 35 nm (150 bis 350 Å) auf.

Hinsichtlich anderer Eigenschaften des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen

Pulvers gemäß der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die Teilchengröße (Hauptachse) und die Kristallitgröße größer als diejenigen des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers sind, und daß die spezifische Oberfläche geringer als diejenige des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers ist, weil das ferromagnetische Pulver gewöhnlich leicht dispergiert wird, womit die vorzüglichen Oberflächeneigenschaften erzielt werden.

Werden die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Aufzeichnungsmediums gemäß der Erfindung in einem Magnetfeld von 5 KOe gemessen, beträgt das Rechteckigkeitsverhältnis der zweiten magnetischen Schicht in der Laufrichtung des Bandes gewöhnlich 0,70 oder mehr, vorzugsweise 0,80 oder mehr und insbesondere 0,90 oder mehr. Das Rechteckigkeitsverhältnis der ersten magnetischen Schicht kann kleiner als dasjenige der zweiten magnetischen Schicht sein, es beträgt jedoch vorzugsweise 0,80 oder mehr.

Je höher das Rechteckigkeitsverhältnis der zweiten magnetischen Schicht ist, desto leichter kann eine Schaltfeldverteilung (switching field distribution) (SFD) von 6 oder weniger für die zweite magnetische Schicht erzielt werden.

Das Rechteckigkeitsverhältnis der ersten magnetischen Schicht und der zweiten magnetischen Schicht in zwei Richtungen senkrecht zu der Laufrichtung des Bandes beträgt vorzugsweise nicht mehr als 80% des Winkelverhältnisses in der Laufrichtung des Bandes.

Der SFD-Wert der ersten magnetischen Schicht kann größer als derjenige der zweiten magnetischen Schicht sein, ist jedoch vorzugsweise nicht größer als 0,6.

Die Sättigungsmagnetisierung (σ_s) des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers beträgt gewöhnlich zumindest 50 emu/g und vorzugsweise zumindest 70 emu/g. Bei feinen ferromagnetischen Metallpulvern liegt sie vorzugsweise bei zumindest 100 emu/g. Die Sättigungsmagnetisierung der ersten magnetischen Schicht kann geringer sein als diejenige der zweiten magnetischen Schicht, beträgt jedoch vorzugsweise 50 emu/g oder mehr.

Der r1500-Wert des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers ist vorzugsweise geringer als derjenige des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers, er kann jedoch größer sein, solange er 1,5 oder weniger beträgt. Es ist von Vorteil, wenn sowohl das in der ersten magnetischen Schicht enthaltene ferromagnetische Pulver und dasjenige in der zweiten Magnetschicht einen r1500-Wert von 1,0 oder weniger aufweisen.

Der r1500-Wert zeigt den prozentualen Gehalt der Menge des ferromagnetischen Pulvers, das übrigbleibt, ohne umgekehrt zu werden, wenn das magnetische Aufzeichnungsmedium einem Magnetfeld von 1500 Oe in der entgegengesetzten Richtung nach dessen Sättigungsmagnetisierung ausgesetzt wird, an.

Sowohl bei der ersten magnetischen Schicht als auch bei der zweiten magnetischen Schicht beträgt der Wassergehalt des ferromagnetischen Pulvers vorzugsweise 0,01 bis 2%. Es ist von Vorteil, wenn der Wassergehalt des ferromagnetischen Pulvers in Abhängigkeit vom Typ des gewählten Bindemittels optimiert wird.

Die Klopfdichte (tap density) des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers beträgt vorzugsweise 0,5 g/cm³ oder mehr, insbesondere 0,8 g/cm³ oder mehr. Die Klopfdichte des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers kann niedriger als diejenige des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers sein, sie beträgt jedoch vorzugsweise 0,6 g/cm³ oder mehr.

Falls das in der ersten magnetischen Schicht enthaltene ferromagnetische Pulver aus kobaltmodifiziertem Eisenoxid besteht, liegt das Verhältnis von zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem Eisen vorzugsweise bei 0 bis 20 Atom-%, insbesondere bei 5 bis 10 Atom-%. Die Menge der Eisenatome liegt gewöhnlich bei 0 bis 15%, bezogen auf die Menge der Kobaltatome, insbesondere bei 3 bis 8%.

Es ist von Vorteil, wenn der pH-Wert des in der ersten magnetischen Schicht enthaltenen ferromagnetischen Pulvers und derjenige des in der zweiten magnetischen Schicht enthaltenen abhängig von der jeweils verwendeten Bindemittelkombination optimiert wird. Der Bereich des pH-Werts liegt wöhnlich bei 4 bis 12, vorzugsweise bei 6 bis 10.

Wenigstens eines der ferromagnetischen Pulver, welche in der ersten magnetischen Schicht bzw. in der zweiten magnetischen Schicht enthalten sind, kann einer Oberflächenbehandlung mit Al, Si, P oder deren Oxiden, wenn gewünscht, unterzogen werden. Deren Menge beträgt 0,1 bis 10%, bezogen auf das ferromagnetische Pulver. Die Aufnahmekapazität für Gleitmittel, wie Fettsäuren, wird durch die Oberflächenbehandlung vorzugsweise auf 100 mg/m² oder weniger eingeschränkt.

In manchen Fällen enthalten sowohl das ferromagnetische Pulver der ersten magnetischen Schicht und dasjenige der zweiten magnetischen Schicht lösliche anorganische Ionen von Na, Ca, Fe, Ni und Sr. Diese Ionen beeinflussen die Magnetschichteigenschaften jedoch nicht sonderlich, solange ihr Gehalt nicht mehr als 500 ppm beträgt.

Beispiele für das ferromagnetische Pulver, das für die erste magnetische Schicht und die zweite magnetische Schicht gemäß der Erfindung verwendet werden kann, umfassen herkömmliche ferromagnetische Pulver, wie γ -FeO_x (x: 1,33 bis 1,5), Comodifiziertes γ -FeO_x (x: 1,33 bis 1,5), ein feines ferromagnetisches Legierungspulver enthaltend zumindest 75 Atom-% Fe, Ni oder Co, Bariumferrit und Strontiumferrit. Zusätzlich zu den oben angeführten Atomen können diese ferromagnetischen Pulver Atome, wie Al, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr und B, enthalten.

Diese ferromagnetischen Pulver können mit Dispergiermitteln, Schmiermitteln, oberflächenaktiven Substanzen, antistatischen Substanzen und dergleichen, welche im folgenden beschrieben werden, vor ihrer Dispersion vorbehandelt werden.

Bei den oben angeführten ferromagnetischen Pulver kann das feine ferromagnetische Legierungspulver geringe Mengen von Hydroxiden oder Oxiden enthalten. Feines ferromagnetisches Legierungspulver, welches mittels herkömmlicher Verfahren gewonnen wurde, kann eingesetzt werden. Diese Verfahren umfassen die

folgenden Verfahren:

- 1) Ein Verfahren, bei dem ein komplexes Salz einer organischen Säure (hauptsächlich ein Oxalsäuresalz) mit einem reduzierenden Gas, wie Wasserstoff, reduziert wird;
- 2) ein Verfahren, bei dem Eisenoxid mit einem reduzierenden Gas, wie Wasserstoff, zur Gewinnung von Fe- oder Fe-Co-Teilchen reduziert wird;
- 3) ein Verfahren, bei dem eine Metallocarbonylverbindung thermisch zersetzt wird;
- 4) ein Verfahren, bei dem ein Reduktionsmittel, wie Natriumborhydrid, ein Hypophosphit oder Hydrazin, zu einer wäßrigen Lösung eines ferromagnetischen Metalls zur Durchführung einer Reduktion zugefügt wird;
- 5) ein Verfahren, bei dem ein Metall in eine Niederdruck-Edelgasatmosphäre verdampft wird zur Erstellung eines feinen Pulvers.

Das so hergestellte feine, ferromagnetische Legierungspulver kann einem herkömmlichen schrittweise Oxidationsverfahren unterzogen werden, wie einem Verfahren, bei dem das ferromagnetische Legierungspulver in eine organische Lösung eingetaucht und nachfolgend getrocknet wird, einem Verfahren, bei dem das ferromagnetische Legierungspulver in eine organische Lösung eingetaucht wird und dann ein sauerstoffhaltiges Gas zur Erzeugung von Oxidfilmen auf den Oberflächen der Teilchen dazu eingeleitet wird, wonach getrocknet wird, und ein Verfahren, bei dem die Partialdrücke eines Sauerstoffgases und eines Edelgases zur Erstellung von Oxidfilmen auf den Oberflächen der Teilchen kontrolliert werden, wobei keine organische Lösung verwendet wird.

Es ist von Vorteil, wenn das ferromagnetische Pulver gemäß der Erfindung wenige Poren aufweist. Der Prozentsatz der Poren beträgt vorzugsweise 20% nach Volumen oder weniger, insbesondere 5% nach Volumen oder weniger.

Das gemäß der Erfindung verwendete ferromagnetische Pulver kann nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Dessen Gestalt kann beliebig von nadelförmiger, körniger, ellipsoidischer oder tafelförmiger Form sein, solange die oben beschriebenen Merkmale für die Teilchengröße erfüllt werden.

Um einen SFD-Wert von 0,6 oder weniger für die zweite magnetische Schicht gemäß der Erfindung zu erreichen, ist es notwendig, die Hc-Verteilung des ferromagnetischen Pulvers zu minimieren. Zu diesem Zweck wird ein Verfahren zur Verbesserung der Größenverteilung von Goethit, ein Verfahren zum Verhindern des Sinterns von γ -Roteisenstein oder ein Verfahren zur Verzögerung (slowing down) der Hafttrate von Kobalt im Vergleich zu der herkömmlichen Rate für kobaltmodifiziertes Eisenoxid angewendet.

Bei der Erfindung können bekannte thermoplastische Harze, wärmehärtbare Harze, reaktive Harze und deren Mischungen sowohl in der ersten magnetischen Schicht als auch in der zweiten magnetischen Schicht als Bindemittel verwendet werden.

Die thermoplastischen Harze umfassen Harze mit einer Glasübergangstemperatur von -100 bis 150°C , einem Zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis $200\,000$, vorzugsweise $10\,000$ bis $100\,000$, und einem Polymerisationsgrad von ungefähr 50 bis 1000 .

Beispiele für diese Harze umfassen Polymere und Copolymere enthaltend Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylalkohol, Maleinsäure, Acrylsäure, Acrylat, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, Methacrylsäure, Methacrylat, Styrol, Butadien, Ethylen, Vinylbutyral, Vinylacetal und Vinylether als eine Struktureinheit; Polyurethanharze; und verschiedenartige Gummiharze.

Die hitzehärtbaren Harze oder die reaktiven Harze umfassen Phenolharze, Epoxyharze, härtbare Polyurethanharze, Harnstoff-Formaldehyd-Kunstharze, Melaminharze, Alkydharze, reaktive Acrylharze, Formaldehydharze, Siliconharze, Epoxy-Polyamidharze, Mischungen von Polyesterharzen und Isocyanatpräpolymeren, Mischungen von Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten und Mischungen von Polyurethanen und Polyisocyanaten. Diese Harze sind detailliert in "Plastic Handbook", hrg. von Asakura Shoten, Japan (1980) beschrieben.

Es ist auch möglich, bekannte Harze vom Elektronenstrahl-Härtungstyp in der ersten magnetischen Schicht oder in der zweiten magnetischen Schicht zu verwenden. Beispiele für diese Harze und Verfahren zu deren Produktion werden im Detail in der JP-A-62-256219 beschrieben.

Die oben beschriebenen Harze können für sich allein oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugte Beispiele umfassen Kombinationen von Harzen, bei denen zumindest eines aus der Gruppe umfassend Vinylchloridharze, Vinylchlorid-Vinylacetat-Harze, Vinylchlorid-Vinylacetat-Vinylalkoholharze und Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinanhydrid-Copolymere ausgewählt wird, mit Polyurethanharzen und Kombinationen von diesen kombinierten Harzen mit weiteren Polyisocyanatharzen.

Herkömmliche Polyurethanharze, wie Polyesterpolyurethane, Polyetherpolyurethane, Polyetherpolyesterpolyurethane, Polycarbonatpolyurethane, Polyesterpolycarbonatpolyurethane und Polycaprolactonpolyurethane können gebraucht werden.

Bei allen hier beschriebenen Bindemitteln wird zur Erzeugung von noch ausgezeichneterem Dispersionsvermögen und Haltbarkeit vorzugsweise in diese zumindest eine polare Gruppe eingebaut, ausgewählt aus der Gruppe umfassend -COOM, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$, $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ (wobei M für Wasserstoff oder eine Alkalimetallsalzgruppe steht), -OH, $-\text{NR}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$ (wobei R für eine Hydrocarbongruppe steht), eine Epoxygruppe, -SH und -CN, wobei nötigenfalls eine Copolymerisations- oder Additionsreaktion durchgeführt wird. Der Gehalt einer solchen polaren Gruppe liegt bei 1×10^{-1} bis 1×10^{-8} Mol/g, vorzugsweise bei 1×10^{-2} bis 1×10^{-6} Mol/g. Die zweite magnetische Schicht kann -OH- oder -COOM-Gruppen enthalten und die erste Magnet-schicht kann $-\text{SO}_3\text{M}_2$, $-\text{OSO}_3\text{M}_2$, PO_3M_2 , $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ oder $-\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$ -Gruppen enthalten.

Beispiele für diese Bindemittel, die gemäß der Erfindung Verwendung finden, umfassen VAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC und PKFE (hergestellt von Union Carbide Co.); MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS und

MPR-TM (hergestellt von Nissin Chemical Industry Co. Ltd.); 100OW, DX80, DX81, DX82 und DX83 (hergestellt von Denki Kagaku Co., Ltd.); MR110, MR100 und 400X110A (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.); Nippollan N2301, N2302 und N2303 (hergestellt von Nippon Polyurethan Co., Ltd.); Pandex T-5105, T-R3080 und T5201, Barnock D-400 und D-210-80 sowie Crisvon 6109 und 7209 (hergestellt von Dainippon Ink and Chemicals, Inc.); Vylon UR8200, UR8300, RV530 und RV280 (hergestellt von Toyobo Co., Ltd.); Daipheramin 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022 und 7020 (hergestellt von Dainichiseika Co., Ltd.); MX5004 (hergestellt von Mitsubishi Kasei Corp.); Sunprene SP-150 (hergestellt von Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.); und Salan F310 und F210 (hergestellt von Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).

Wird Vinylchloridharz als Bindemittel verwendet, wird es vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% eingesetzt und falls Polyurethanharz eingesetzt wird, wird es vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% verwendet. Das Polyisocyanatharz wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% in Kombination mit diesen Harzen verwendet.

Werden Polyurethanharze gemäß der Erfindung verwendet, werden vorzugsweise Polyurethanharze mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis 100°C , einer Bruchdehnung von 100 bis 2000%, einer Bruchspannung von 0,05 bis 10 kg/cm^2 und einer Elastizitätsgrenze von 0,05 bis 10 kg/cm^2 eingesetzt.

Das magnetische Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung umfaßt wenigstens zwei magnetische Schichten. Es ist deshalb selbstverständlich möglich, viele Parameter zwischen der ersten magnetischen Schicht und der zweiten magnetischen Schicht zu variieren, wie die Menge des Bindemittels, die Menge des Vinylchloridharzes, des Polyurethanharzes, des Polyisocyanatharzes oder der anderen Harze, welche in dem Bindemittel enthalten sind, das Molekulargewicht oder die Menge der polaren Gruppen der jeweiligen Harze, welche die magnetische Schicht bilden, und die physikalischen Eigenschaften der oben beschriebenen Harze, je nach Erfordernis.

Die Polyisocyanate, welche gemäß der Erfindung verwendet werden können, umfassen Isocyanate, wie Tolyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Xylyldiisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, o-Toluidindiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Triphenylmethantriisocyanat; Reaktionsprodukte von diesen Isocyanaten mit Polyalkoholen; und Polyisocyanate, welche durch Kondensation von Isocyanaten gebildet werden. Diese Isocyanate sind im Handel verfügbar unter den Handelsnamen Coronate L, Coronate HL, Coronate 2030, Coronate 2031, Millionate MR und Millionate MTL (hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd.); Takenate D-102, Takenate D-110N, Takenate D-200 und Takenate D-202 (hergestellt von Takeda Chemical Industries, Ltd.); und Desmodule L, Desmodule IL, Desmodule N und Desmodule HL (hergestellt von Sumitomo Bayer Co., Ltd.). Diese Polyisocyanate können für sich allein oder in Kombination von zwei oder mehreren in sowohl der ersten Magnetschicht als auch der zweiten magnetischen Schicht verwendet werden unter Ausnutzung des Unterschieds in der Härtingsreaktivität.

Beispiele für Ruß, welcher gemäß der Erfindung verwendet wird, umfassen Ofenruß für Kautschuk, thermischen Ruß für Kautschuk, Ruß zum Färben und Acetylenruß. Vorzugsweise weist der Ruß eine spezifische Oberfläche von 5 bis 500 m^2/g , eine nach dem DBP-Verfahren bestimmte ÖladSORPTION von 10 bis 400 $\text{m}^3/100\text{ g}$, eine Teilchengröße von 5 bis 300 nm (μm), einen pH-Wert von 2 bis 10, einen Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% und eine Klopfdichte von 0,1 bis 1 g/cm^3 auf.

Spezifische Beispiele des Rußes, welcher gemäß der Erfindung verwendet wird, umfassen BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800 und 700 sowie VULCAN XC-72 (hergestellt von Cabot Co.); #80, #60, #55, #50 und #35 (hergestellt von Asahi Carbon Co., Ltd.); #2400B, #2300, #900, #1000, #30, #40 und #10B (hergestellt von Mitsubishi Kasei Corp.); und CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40 und 15 (hergestellt von Colombia Carbon Co.). Es kann Ruß verwendet werden, dessen Oberfläche mit einem Dispersionsmittel behandelt wurde, der mit einem Harz gefropft ist oder dessen Oberfläche teilweise graphitiert ist. Weiterhin kann der Ruß mit einem Bindemittel dispergiert werden, bevor er der magnetischen Bedeckungszusammensetzung zugefügt wird.

Obige Ruße können entweder für sich allein oder in Kombination in der ersten und in der zweiten magnetischen Schicht verwendet werden.

Der Ruß dient zur Schaffung von antistatischen Eigenschaften in den magnetischen Schichten, zur Reduktion des Reibungskoeffizienten, zum Erhalt von Schattierungseigenschaften (shading property) und zur Erhöhung der Filmzähigkeit. Diese Funktionen wechseln in Abhängigkeit der Art des verwendeten Rußes. Daher ist es selbstverständlich möglich, daß der Ruß zweckmäßig in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht verwendet wird, indem die Art, Menge und Kombination des gebrauchten Rußes je nach Absicht verändert wird, beruhend auf den verschiedenartigen oben beschriebenen Eigenschaften, wie Teilchengröße, ÖladSORPTIONSmenge, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert. Beispielsweise wird zur Verhinderung der Elektrifizierungsfähigkeit Ruß mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit in die erste magnetische Schicht eingebracht und zur Reduktion des Reibungskoeffizienten Ruß mit einer großen Teilchengröße in die zweite magnetische Schicht eingebracht.

Ruß, welcher gemäß der Erfindung verwendet werden kann, wird beispielsweise in Carbon Black Binran (Rußhandbuch), hrg. von Carbon Black Association, Japan (1971) beschrieben. Schleifmittel, welche gemäß der Erfindung verwendet werden können, umfassen bekannte Materialien mit einer Mohs'schen Härte von wenigstens 6, wie α -Tonerde mit einem α -Konversionsverhältnis von 90% oder mehr, β -Tonerde, Siliciumcarbid, Chromoxid, Ceroxid, α -Eisenoxid, Corund, künstlichen Diamand, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Titancarbid, Titanoxid, Siliciumdioxid und Bornitrid. Diese Schleifmittel können für sich allein oder in Kombination gebraucht werden. Zusammengesetzte Materialien (hergestellt durch eine Oberflächenbehandlung eines Schleifmittels mit einem anderen Schleifmittel), welche aus diesen Schleifmitteln zusammengesetzt sind, können auch gebraucht werden. In manchen Fällen können diese Schleifmittel Fremdverbindungen oder -elemente, welche von den Hauptkomponenten des Schleifmittels verschieden sind, enthalten. Die Wirkung bleibt jedoch unverändert, solange die Hauptkomponenten des Schleifmittels in einer Menge von 90% oder mehr enthalten sind.

Die Teilchengröße der Schleifmittel beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 μm . Jedoch können Schleifmittel, deren

Teilchengröße verschieden ist, wenn gewünscht, miteinander kombiniert werden oder die Verteilung der Teilchengröße eines einzelnen Schleifmittels kann aufgeweitet werden, um einen ähnlichen Effekt zu erreichen. Die Schleifmittel haben vorzugsweise eine Klopfdichte von 0,3 bis 2 g/cm³, einen Wassergehalt von 0,1 bis 5%, einen pH-Wert von 2 bis 11 und eine spezifische Oberfläche von 1 bis 30 m²/g.

- 5 Die Gestalt der Schleifmittel, welche gemäß der Erfindung gebraucht werden können, kann beliebig von nadelförmiger, sphärischer und würfelförmiger Form sein, eine Gestalt mit einer Kante wird jedoch bevorzugt, weil ein hohes Schleifvermögen erforderlich ist.

Beispiele der Schleifmittel, welche gemäß der Erfindung gebraucht werden, umfassen AKP-20, AKP-30, AKP-50 und HIT-50 (hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.); G5, G7 und S1 (hergestellt von Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.); und 100ED und 140ED (hergestellt von Toda Kogyo Co., Ltd.).

- 10 Es ist natürlich möglich, daß die Schleifmittel angemessenerweise verschieden in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht verwendet werden, indem die Art, die Menge und die Kombination der Schleifmittel gemäß des jeweiligen Zwecks verändert wird. Beispielsweise wird zur Verbesserung der Haltbarkeit der Hauptoberflächen der magnetischen Schichtstruktur die Menge des Schleifmittels, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, erhöht und zur Verbesserung der Haltbarkeit der Kantenoberflächen (edge surfaces) des magnetischen Schichtstruktur wird die Menge des Schleifmittels, welche in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, erhöht.

Bevor diese Schleifmittel der magnetischen Bedeckungszusammensetzung zugegeben werden, können sie auch mit einem Bindemittel dispergiert werden.

- 20 Die Hauptoberflächen und die Kantenoberflächen der magnetischen Schichtstruktur des magnetischen Aufzeichnungsmittels gemäß der Erfindung enthalten das Schleifmittel vorzugsweise in einer Menge von zumindest 5 Teilen pro 100 µm².

- Bei der Erfindung können Zusatzstoffe mit schmierender Wirkung, antistatischer Wirkung, dispergierender Wirkung, plastifizierender Wirkung oder dergleichen zu den magnetischen Schichten zugefügt werden. Beispiele für diese Zusatzstoffe umfassen Molybdändisulfid, Wolframdisulfid, Graphit, Bornitrid, fluoriertes Graphit, Siliconöl, Silicone mit polaren Gruppen, fettsäuremodifizierte Silicone, fluorhaltige Silicone, fluorhaltige Alkohole, Ester, die Fluor enthalten, Polyolefine, Polyglykole, Alkylphosphate und deren Alkalimetallsalze, Alkylsulfate und deren Alkalimetallsalze, Polyphenylether, fluorhaltige Alkylsulfate und deren Alkalimetallsalze, monobasische Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen (welche ungesättigte Bindungen enthalten oder verzweigt sein können) und deren Metallsalze (wie Li, Na, K und Cu), einwertige, zweiwertige, dreiwertige, vierwertige, fünfwertige und sechswertige Alkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen (welche ungesättigte Bindungen enthalten oder verzweigt sein können), Alkoxyalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Mono-, Di- und Triester von monobasischen Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen (welche ungesättigte Bindungen enthalten oder verzweigt sein können) und einem einwertigen, zweiwertigen, dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen (der ungesättigte Bindungen enthalten oder verzweigt sein kann), Fettsäureester von Monoalkylethern oder Alkylendioxydpolymeren, Fettsäureamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Fettsäureamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Genauere Beispiele für diese Verbindungen umfassen Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Butylstearat, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Octylstearat, Amylsteat, Isooctylstearat, Octylmyristat, Butoxyethylstearat, Anhydrosorbitanmonostearat, Anhydrosorbitandistearat, Anhydrosorbitantristearat, Oleylalkohol und Laurylalkohol.

- 40 Zusätzlich können auch nichtionische oberflächenaktive Mittel verwendet werden, wie Alkylendioxyde, Glycerinverbindungen, Glycidolverbindungen und Alkylphenol-Ethylenoxyd-Additionsprodukte; kationische oberflächenaktive Mittel, wie cyclische Amine, Esteramide, quaternäre Ammoniumsalze, Hydantoinderivate, heterocyclische Verbindungen, Phosphoniumverbindungen und Sulfoniumverbindungen; anionische oberflächenaktive Mittel, enthaltend saure Gruppen, wie Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen, Sulfatgruppen und Phosphatgruppen; und amphotere oberflächenaktive Mittel wie Aminosäuren, Aminosulfonsäuren, Sulfate oder Phosphate von Aminoalkoholen und Alkylbetainen. Diese oberflächenaktiven Mittel werden detailliert im Kaimen Kasseizai Binran (Handbuch der oberflächenaktiven Mittel), hrg. von Sangyo Tosho Co., Ltd., Japan (1960) beschrieben.

- 50 Die Gleitmittel und antistatischen Mittel weisen nicht notwendigerweise eine Reinheit von 100% auf und können auch Verunreinigungen, wie Isomere, nichtreagierte Materialien, Nebenprodukte, zersetzte Produkte und Oxidationsprodukte, die von den Hauptkomponenten verschieden sind, enthalten. Der Gehalt dieser Verunreinigungen, welcher in den Schmiermitteln und antistatischen Mitteln enthalten ist, liegt vorzugsweise bei 30% oder darunter, insbesondere bei 10% oder darunter. Es ist möglich, daß diese Gleitmittel und oberflächenaktiven Mittel zweckmäßig in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht unterschiedlich gebraucht werden, indem ihre Art und Menge, falls notwendig, jeweils geändert wird. In dieser Hinsicht sind beispielsweise die folgenden Verfahren anwendbar:

- 60 1) Fettsäuren mit unterschiedlichem Schmelzpunkt werden jeweils in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht verwendet, um ihre Abscheidung an die Oberfläche zu kontrollieren.
 2) Ester mit unterschiedlichem Siedepunkt oder unterschiedlicher Polarität werden jeweils in der ersten magnetischen Schicht und in der zweiten magnetischen Schicht verwendet, um ihre Abscheidung an die Oberfläche zu steuern.
 65 3) Die Menge des oberflächenaktiven Mittels wird zur Verbesserung der Stabilität des Films reguliert.
 4) Die Menge des Schmiermittels im ferromagnetischen Pulver wird erhöht, um die schmierende Wirkung in der ersten magnetischen Schicht zu verbessern.

Der Gebrauch der Schmiermittel und der oberflächenaktiven Mittel ist natürlich nicht auf die oben angeführten Beispiele eingeschränkt.

Die Gesamtheit oder nur ein Teil der Zusatzstoffe, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können bei jedem beliebigen Schritt der Magnetfilmherstellung zugefügt werden. Sie können beispielsweise mit dem ferromagnetischen Pulver vor einem Knetvorgang oder während des Knetvorgangs von ferromagnetischem Pulver, dem Bindemittel und dem Lösungsmittel, während oder nach einem Dispersionsvorgang oder unmittelbar vor einem Beschichtungsvorgang vermischt werden.

Beispiele für kommerzielle Produkte dieser Schmiermittel umfassen NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, Rizinusöl-gehärtete Fettsäuren, NAA-42, NAA-44, Cation SA, Cation MA, Cation AB, Cation BB, Nymeen L-201, Nymeen L-202, Nymeen S-202, Nonion E-208, Nonion P-208, Nonion S-207, Nonion K-204, Nonion NS-202, Nonion NS-210, Nonion HS-206, Nonion L-2, Nonion S-2, Nonion S-4, Nonion O-2, Nonion LP-20R, Nonion PP-40R, Nonion SP-60R, Nonion OP-80R, Nonion OP-85-R, Nonion LT-221, Nonion ST-221, Nonion OT-221, Monogly MB, Nonion DS-60, Anon BF, Anon LG, Butylstearat, Butyllaurat und Erucasäure (hergestellt von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.); Olsäure (hergestellt von Kanto Kagaku Co., Ltd.); FAL-205 und FAL-123 (hergestellt von Takemoto Yushi Co., Ltd.); Enujerubu LO, Enujerubu IPM und Sansosyzer E4030 (hergestellt von Shin-Nippon Rika Co., Ltd.); TA-3, KF-96, KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-822, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910 und KF-3935 (hergestellt von Shinetsu Chemical Co., Ltd.); Armide P, Armide C und Armoslip CP (hergestellt von Lion Ahmer Co.); Duomine TDO (hergestellt von Lion Corp.); BA-41G (hergestellt von Nisshin Seiyu Co., Ltd.); und Profan 2012E, Newpole PE6I, Ionet MS-400, Ionet MO-200, Ionet DL-200, Ionet DS-300, Ionet DS-1000 und Ionet DO-2000 (hergestellt von Sanyo Chemical Industries, Ltd.).

Organische Lösungsmittel, die in der Beschichtungszusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet werden, umfassen Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron und Tetrahydrofuran; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutylalkohol, Isopropylalkohol und Methylcyclohexanol; Ester, wie Methylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, Ethylacetat und Glykolacetat; Glykolether, wie Glykoldimethylether, Glykolmonoethylether und Dioxan; aromatische Hydrocarbone, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cresol und Chlorbenzol; chlorierte Hydrocarbone, wie Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ethylenchlorhydrin und Dichlorbenzol; N,N-Dimethylformamid; und Hexan. Diese Lösungsmittel können in beliebigen geeigneten Verhältnissen gewählt werden.

Diese organischen Lösungsmittel weisen nicht notwendigerweise eine Reinheit von 100% auf und können Unreinheiten, wie Isomere, nichtreagierte Materialien, Nebenprodukte, Spaltprodukte, Oxidationsprodukte und Wasser neben den Hauptkomponenten enthalten. Der Gehalt dieser in den Lösungsmitteln enthaltenen Unreinheiten beträgt vorzugsweise 30 Gew.-% oder weniger, insbesondere 10 Gew.-% oder weniger.

Art oder Menge des in der ersten magnetischen Schicht verwendeten Lösungsmittels kann sich von derjenigen des in der zweiten magnetischen Schicht gebrauchten unterscheiden. Beispielsweise wird in der ersten magnetischen Schicht zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften ein sehr leicht flüchtiges Lösungsmittel gebraucht, zur Verbesserung der Filmstabilität wird in der ersten magnetischen Schicht ein Lösungsmittel mit einer hohen Oberflächenspannung (wie Cyclohexan oder Dioxan) verwendet, oder zur Erhöhung des Packungsgrads in der zweiten magnetischen Schicht wird eine Lösung mit einem hohen Löslichkeitsparameter verwendet. Selbstverständlich ist der Gebrauch der Lösungsmittel nicht auf diese Beispiele eingeschränkt.

Bei dem magnetischen Aufzeichnungsmedium gemäß der Erfindung beträgt die Dicke des nichtmagnetischen Trägers gewöhnlich 1 bis 100 μm , vorzugsweise 6 bis 20 μm .

Zwischen dem nichtmagnetischen Träger und der ersten magnetischen Schicht kann eine Zwischenschicht, wie eine Subschicht, zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften oder eine Ruß enthaltende Schicht zur Verhütung der Elektrifizierungseigenschaft ausgebildet werden. Die Dicke der Zwischenschicht beträgt gewöhnlich 0,01 bis 2 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm . Auf der Seite des nichtmagnetischen Trägers, die der Magnetschichtseite gegenüberliegt, kann eine Verstärkungsschicht ausgebildet werden. Die Dicke der Verstärkungsschicht beträgt gewöhnlich 0,1 bis 2 μm , vorzugsweise 0,3 bis 1,0 μm . Für die Zwischenschicht und die Verstärkungsschicht können herkömmliche Materialien verwendet werden.

Beispiele für die nichtmagnetischen Träger, die gemäß der Erfindung verwendet werden, umfassen bekannte Polyesterfilme, wie Polyethylenterephthalat und Polyethylenphthalat, Polyolefine, Cellulosetriacetat, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyamidimide oder Polysulfone. Diese Träger können zuvor einer Coronaentladungsbehandlung, Plasmabehandlung, Adhäsionsbehandlung, Hitzebehandlung, Staubbefreiungsbehandlung oder dergleichen unterzogen werden. Um der Aufgabe der Erfindung gerecht zu werden, wird vorzugsweise ein nichtmagnetischer Träger mit einer durchschnittlichen Mittellinienhöhe von gewöhnlich nicht mehr als 0,03 μm , vorzugsweise nicht mehr als 0,02 μm , insbesondere von nicht mehr als 0,01 μm verwendet. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn der nichtmagnetische Träger nicht nur eine geringe durchschnittliche Mittellinienhöhe aufweist, sondern auch keine großen Risse (projections) von 1 μm oder mehr aufweist. Die Rauigkeit und Gestalt der Oberfläche des Trägers sind frei kontrollierbar durch Regeln der Größe und Menge eines nach Bedarf hinzugefügten Füllmaterials. Beispiele für solche Füllmaterialien umfassen feinverteilte organische Substanzen, wie Acrylverbindungen, und auch Oxide und Carbonate von Ca, Si, Ti und dergleichen. Hinsichtlich des nichtmagnetischen Trägers der gemäß der Erfindung verwendet wird, beträgt der F-5-Wert in der Laufrichtung des Bandes vorzugsweise 5 bis 50 kg/mm^2 und der F-5-Wert in der Breitenrichtung des Trägerbandes beträgt vorzugsweise 3 bis 30 kg/mm^2 . Im allgemeinen ist der F-5-Wert in der Laufrichtung des Bandes höher als derjenige in der Breitenrichtung des Trägerbandes. Ist es notwendig, daß die Stärke in der Bahnrichtung des Trägerbandes besonders erhöht werden muß, gilt dies jedoch nicht.

Weiterhin beträgt die Wärmeschrumpfrate in der Lauf- und Breitenrichtung des Trägerbandes bei 100°C für 30 Minuten vorzugsweise 3% oder weniger, insbesondere 1,5% oder weniger. Die Wärmeschrumpfrate bei 80°C für 30 Minuten beträgt vorzugsweise 1% oder weniger, insbesondere 0,5% oder weniger. Die Bruchstärke in beiden Richtungen des Trägerbandes beträgt vorzugsweise 5 bis 100 kg/mm² und der Modulus beträgt vorzugsweise 100 bis 200 kg/mm².

Das Herstellungsverfahren des magnetischen Films, das für das magnetische Aufzeichnungsmedium gemäß der Erfindung eingesetzt wird, umfaßt zumindest einen Knetvorgang, einen Dispersionsvorgang und Mischvorgänge, welche vor und/oder nach diesen Vorgängen nach Wunsch zusätzlich ausgeführt werden können. Jeder Vorgang kann in zwei oder mehr Stadien zerfallen.

Sämtliche Ausgangsmaterialien, welche gemäß der Erfindung verwendet werden, wie ferromagnetisches Pulver, Bindemittel, Ruß, Schleifmittel, antistatische Mittel, Gleitmittel und Lösungsmittel können zu Beginn oder während jedes Vorgangs zugefügt werden. Jegliches Ausgangsmaterial kann auch in getrennten Portionen bei zwei oder mehr Vorgängen zugefügt werden. Beispielsweise kann Polyurethan stückweise beim Knetvorgang, beim Dispersionsvorgang und beim Mischvorgang zur Regulierung der Viskosität nach dem Dispersionsvorgang beigemischt werden.

Um der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gerecht zu werden, können natürlich herkömmliche Herstellungsverfahren als Teile der Verfahren eingesetzt werden. Beim Knetvorgang werden jedoch Knetter mit starker Knetfähigkeit, wie kontinuierliche Knetter und Preßknetter, verwendet, wodurch die hohe magnetische Restflußdichte (Br) des magnetischen Aufzeichnungsmediums gemäß der Erfindung erst erreicht werden kann.

Werden kontinuierliche Knetter oder Preßknetter verwendet, so werden sämtliche Bindemittel oder ein Teil derselben (vorzugsweise 30% oder mehr sämtlicher Bindemittel) zusammen mit dem ferromagnetischen Pulver im Bereich von 15 bis 500 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ferromagnetischen Pulvers, geknetet. Details dieser Knetverfahren sind beschrieben in JP-A-1-1 06 038 und JP-A-1-79 274. Die zweite magnetische Schicht bei dem magnetischen Aufzeichnungsmedium gemäß der Erfindung weist eine Dicke von 1,5 µm oder weniger auf. Es ist jedoch kaum möglich, eine solche Dicke mit einem herkömmlichen aufeinanderfolgenden Mehrschichtverfahren, bei dem die erste magnetische Schicht aufgetragen wird und darauf nach Trocknung die zweite magnetische Schicht, zu realisieren, weil dies leicht zur Bildung von Schichtdefekten führt. Gemäß der Erfindung ist es von Vorteil, ein simultanes Mehrschicht-Beschichtungsverfahren zu verwenden, wie beschrieben in JP-A-62-2 12 933 und der US-PS 48 44 946.

Erfindungsgemäß sind die simultanen Mehrschicht-Beschichtungsverfahren nicht eingeschränkt auf ein Beschichtungsverfahren, bei dem eine Extrusionsbeschichtungsvorrichtung, die gleichzeitig mehrere Beschichtungszusammensetzungen abgeben kann, sondern umfassen auch ein Verfahren, bei dem die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der einen Schicht aufgebracht wird und darauf unmittelbar danach im Naßzustand die nächste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der nächsten Schicht aufgebracht wird, und ein Verfahren, bei dem die Beschichtungszusammensetzung auf eine vorher ausgebildete untere magnetische Schicht, die noch nicht getrocknet ist, zur Bildung einer magnetischen Schicht aufgebracht wird.

Zur Erzielung des SFD-Werts der zweiten magnetischen Schicht, spezifiziert gemäß der Erfindung, ist es notwendig, das ferromagnetische Pulver sehr gut zu orientieren. Man verwendet vorzugsweise ein Solenoid von wenigstens 1000 G zusammen mit einem Kobaltmagneten von wenigstens 2000 G, wobei es auch von Vorteil ist, einen angemessenen Trocknungsvorgang vor der Orientierung vorzusehen, so daß sich die höchstmögliche Orientierung nach der Trocknung ergibt.

Die Oberflächenrauigkeit des magnetischen Aufzeichnungsmediums gemäß der Erfindung kann nicht durch eine herkömmliche Kalanderbehandlung erzielt werden. Die gewünschte Oberflächenrauigkeit kann erst dadurch erzielt werden, daß das magnetische Aufzeichnungsmedium zwischen Metallwalzen bei einer hohen

Temperatur von 80°C oder mehr unter einem Liniendruck von 200 kg/cm oder mehr behandelt wird.

Kalanderwalzen bestehen vorzugsweise aus Metall. In einigen Fällen kann jedoch die gewünschte Oberflächenrauigkeit erzielt werden, selbst wenn einige von ihnen aus hitzeresistenten Plastikharzen, wie Epoxyharzen, Polyimiden, Polyamiden und Polyimidamiden gebildet sind. Die Behandlungstemperatur beträgt vorzugsweise 80°C oder mehr, insbesondere 100°C oder mehr. Der Liniendruck beträgt vorzugsweise 200 kg/cm oder mehr, insbesondere 300 kg/cm oder mehr.

Der Reibungskoeffizient der Oberfläche der magnetischen Schicht des magnetischen Aufzeichnungsmediums gemäß der Erfindung und der SUS 420J-Wert auf der Seite, die ihr gegenüberliegt, beträgt vorzugsweise 0,5 oder weniger, insbesondere 0,3 oder weniger. Der Oberflächenwiderstand beträgt vorzugsweise 1×10^{-5} bis 1×10^{-12} Ohm/Square und der Modulus der magnetischen Schicht bei 0,5% Verlängerung in sowohl Laufrichtung als auch Breitenrichtung des Bandes beträgt vorzugsweise 100 bis 2000 kg/mm². Die Bruchstärke beträgt vorzugsweise 1 bis 30 kg/cm². Der Modulus des magnetischen Aufzeichnungsmediums in sowohl Lauf- als auch Bahnrichtung beträgt vorzugsweise 100 bis 1500 kg/mm² und dessen Restverlängerung beträgt vorzugsweise 0,5% oder weniger. Die Wärmeschrumpfrate bei allen Temperaturen unter 100°C liegt vorzugsweise bei 1% oder weniger, noch bevorzugter bei 0,5% oder weniger, insbesondere bei 0,1% oder weniger.

Der Gehalt an verbleibenden Lösungsmitteln, die in den magnetischen Schichten enthalten sind, beträgt vorzugsweise 100 mg/m² oder weniger, insbesondere 10 mg/m² oder weniger. Es ist von Vorteil, wenn der Gehalt an verbleibendem Lösungsmittel in der zweiten magnetischen Schicht geringer ist als derjenige an verbleibendem Lösungsmittel in der ersten magnetischen Schicht.

Der Prozentsatz an Poren in sowohl erster als auch zweiter Magnetschicht beträgt vorzugsweise 30 Vol.-% oder weniger, insbesondere 10 Vol.-% oder weniger. Vorzugsweise ist der Porenprozentsatz der ersten magnetischen Schicht höher als derjenige der zweiten magnetischen Schicht. Jedoch kann der Porenprozentsatz der ersten magnetischen Schicht geringer als derjenige der zweiten magnetischen Schicht sein, solange der Porenprozentsatz der ersten magnetischen Schicht 5% oder mehr beträgt.

Das magnetische Aufzeichnungsmedium gemäß der Erfindung umfaßt eine erste magnetische Schicht und eine zweite magnetische Schicht. Es ist leicht verständlich, daß die physikalischen Eigenschaften von erster und zweiter magnetischer Schicht in Abhängigkeit vom gewünschten Zweck verschieden sein können. Beispielsweise kann der Modulus der zweiten magnetischen Schicht zur Verbesserung der Laufhaltbarkeit erhöht werden und gleichzeitig kann der Modulus der ersten magnetischen Schicht im Vergleich zu demjenigen der zweiten magnetischen Schicht erniedrigt werden zur Verbesserung des Kontakts des magnetischen Aufzeichnungsmediums mit einem Tonkopf. 5

Wie oben ausgeführt, bezieht sich die Erfindung auf ein magnetisches Aufzeichnungsmedium zur Audiowiedergabe, bei dem die Dicke der zweiten magnetischen Schicht erhöht ist und bei dem das Verhältnis (A/B) der Dicke (A) der ersten magnetischen Schicht zu der Dicke (B) der zweiten magnetischen Schicht auf Werte von 0,5 bis 3,2 festgesetzt ist, wodurch der MOL 10k-Wert verbessert wird. Bei diesem magnetischen Aufzeichnungsmedium kann das Kräuseln verhindert werden, indem das simultane oder sequentielle Naßbeschichtungsverfahren verwendet wird, selbst wenn die zweite magnetische Schicht relativ dick ist. Vorzugsweise wird das Bindemittel, welches -OH- oder -COOM-Gruppen (wobei M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht) enthält, in relativ großen Mengen zu der zweiten magnetischen Schicht beigelegt und das Bindemittel, welches Gruppen mit einem hohen Dispersionsvermögen, wie -NR₄X (R und X wie oben definiert), beispielsweise -N(CH₃)₃Cl enthält, in geringen Mengen zu der ersten magnetischen Schicht beigelegt, wodurch eine Reduktion des μ -Werts und eine Absetzung der Teilchen verhindert werden kann und die Tönhöhenschwankungscharakteristiken und die Niederpegelung (level down) der Laufeigenschaften verbessert werden können. 15

Im folgenden wird die Erfindung anhand von nicht beschränkenden Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert, wobei alle Teile als Gewichtsteile zu verstehen sind. 20

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Erste magnetische Schicht (untere Schicht)

Kobalt-modifiziertes Eisenoxid (Hc: 350 Oe, spezifische Oberfläche: 25 m ² /g, Kristallitgröße: 45 nm (450 Å), Teilchengröße (Länge der Langachse): 0,30 μ m, Nadelverhältnis: 10)	100 Teile	25
Vinylchlorid-Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymer (Zusammensetzungsverhältnis: 86 : 13 : 1, Polymerisationsgrad: 400, funktionelle Gruppe: enthaltend -N(CH ₃) ₃ Cl)	X1 Teile	30
Polyesterpolyurethanharz	Y1 Teile	
Ruß (Teilchengröße: 0,05 μ m)	2 Teile	
α -Tonerde	3 Teile	
Myristinsäure-modifiziertes Silicon	1 Teil	35
Stearinsäure	2 Teile	
Butylacetat	200 Teile	

Zweite magnetische Schicht (obere Schicht)

Kobalt-modifiziertes Eisenoxid (Hc: 500 Oe, spezifische Oberfläche: 35 m ² /g, Kristallitgröße: 35 nm (350 Å), Teilchengröße (Länge der Langachse): 0,20 μ m, Nadelverhältnis: 12)	100 Teile	40
Vinylchlorid-Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymer (Zusammensetzungsverhältnis: 86 : 13 : 1, Polymerisationsgrad: 400)	X2 Teile	45
Polyesterpolyurethanharz (Gehalt an Carboxylgruppen: 10 ⁻⁴ Mol/g)	Y2 Teile	
α -Tonerde (Teilchengröße: 0,3 μ m)	3 Teile	
Ruß (Teilchengröße: 0,10 μ m)	4 Teile	
Ölsäure-modifizierte Silicone	1 Teil	50
Stearinsäure	2 Teile	
Butylacetat	200 Teile	

Bei jedem der beiden oben beschriebenen Magnetschichtbeschichtungen werden die Komponenten mit einem kontinuierlichen Kneten geknetet und dann mittels einer Sandmühle dispergiert. Z1 Teile eines Polyisocyanats werden zu der sich ergebenden Dispersion für die erste Magnetschicht zugelegt und Z2 Teile davon zu der Dispersion für die zweite magnetische Schicht. Weiterhin werden 40 Teile Butylacetat jeder der Dispersionen zugelegt, wonach diese mit einem Filter mit einer durchschnittlichen Porengröße von 1 μ m zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die erste bzw. die zweite magnetische Schicht gefiltert werden. 55

Die sich ergebende Beschichtungszusammensetzung für die erste magnetische Schicht wird auf einen 12 μ m dicken Polyethylenterephthalat-Träger mit einer durchschnittlichen Mittellinienhöhe von 0,02 μ m zur Ausbildung einer ersten magnetischen Schicht mit einer Dicke von 3,0 μ m nach der Trocknung aufgebracht. Unmittelbar danach wird die Beschichtungszusammensetzung für die zweite magnetische Schicht darauf aufgebracht, so daß eine zweite magnetische Schicht mit einer Dicke von 2,0 μ m nach der Trocknung ausgebildet wird. 60

Die Orientierung wird danach, während die beiden Schichten noch im Naßzustand sind, mittels eines Kobaltmagneten mit einer Magnetkraft von 3000 G und einem Solenoid mit einer Magnetkraft von 1500 G herbeigefügt. Nach der Trocknung wird eine Superkalanderbehandlung mittels eines 7-stufigen Kalanders, aufgebaut aus Metallwalzen, bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt, wonach eine Längsschneidung auf eine Breite von 65

3,8 mm zur Erstellung eines kompakten Audiobandes durchgeführt wird.

Bei den oben beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen beträgt das Verhältnis der Bindemittelkomponenten, welche in der ersten magnetischen Schicht enthalten sind, $Y1 : X1 : Z1 = 60 : 30 : 10$ und das Verhältnis der Bindemittelkomponenten, welche in der zweiten magnetischen Schicht enthalten sind, beträgt $Y2 : X2 : Z2 = 60 : 20 : 20$. Die Ergebnisse von Experimenten, welche auf den Beispielen beruhen, sind Tabelle 1 aufgeführt.

Auswerteverfahren

Verfahren zur Messung der Tönhöenschwankung

Eine 3 kHz-Sinuswelle wird bei -20 dB (OVU) mit einem Audiokassettendeck aufgenommen (TC-K555ESR, hergestellt von SONY Corp.) und danach erfolgt die Tonwiedergabe über 20 Zyklen bei 25°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit mit einem Kopfhörer-Stereogerät (WM-701C, hergestellt von SONY Corp.). Der Tönhöenschwankungswert und der Geschwindigkeitsschwankungswert werden dabei mit einem Tönhöenschwankungsmesser (VP7751A, hergestellt von Matsushita Communication Industrial Co., Ltd.) gemessen.

Verfahren zur Messung der Pegelherabsetzung nach dem Lauf

Eine Probe wird auf 10 Audiokassettenspielern (TX-K55ESR, hergestellt von SONY Corp.) in der Luft bei 25°C und 60% relative Luftfeuchtigkeit für 100 Durchläufe abgespielt. Dabei wird die Leistungsschwankung gemessen und der Pegelunterschied zwischen dem Leistungspegel beim ersten Durchlauf und dem beim 100. Durchlauf wird gemessen.

Elektromagnetische Eigenschaften

Mit einem Audiokassettendeck (Typ 582, hergestellt von Nakamichi Co., Ltd.) werden Signale aufgenommen und der MOL 315-Wert und der MOL 10k-Wert werden gemessen.

MOL 10k-Wert:

Die Sättigungsleistung eines 10 kHz-Signals wird untersucht. Die in der Tabelle 1 aufgeführten Werte sind Relativwerte, wobei der MOL 10k-Wert eines Audiokassettenbandes (PS-IX C60, hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.) auf 0 dB festgesetzt wird. Ein automatischer Spektrumanalysator (3045A, hergestellt von Hewlett Packard Co.) wird zur Messung verwendet.

Verfahren zur Messung der Einkräuselung

Ein Band, welches auf eine Breite von 3,8 mm zugeschnitten ist (slitted) wird mit der magnetischen Seite nach oben auf eine flache Platte gelegt und die Höhe der Bandkante wird optisch bestimmt, um das Ausmaß der Kräuselung mit den drei Graden: 1 (keine), 2 (mittel) und 3 (signifikant) zu bestimmen.

Tabelle I

		Probe Nummer														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Bindemittelmenge der ersten magnetischen Schicht (Gew.-Teile) (X1 + Y1 + Z1)		18	18	27	10	18	18	18	18	29	7	24	18	18	18	20
Bindemittelmenge der zweiten magnetischen Schicht (Gew.-Teile) (X2 + Y2 + Z2)		19	28	30	14	22	22	14	30	30	14	34	22	22	22	24
Differenz in der Bindemittelmenge zwischen erster u. zweiter magnetischer Schicht		1	10	3	4	4	4	-2	12	1	7	10	4	4	4	4
Dicke der ersten magnetischen Schicht: A (μm)		3	3	3	3	1,6	3,8	3	3	3	3	3	1,5	4	3	3,0
Dicke der zweiten magnetischen Schicht: B (μm)		2	2	2	2	3,0	1,2	2	2	2	2	2	3,5	1	2	0,7
A/B		1,5	1,5	1,5	1,5	0,53	3,17	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,4	4	1,5	4,3
Tonhöfenschwankung (%)		0,02	0,18	0,15	0,22	0,18	0,18	0,9	0,18	0,16	0,25	0,15	0,2	0,16	0,2	0,15
Pegelherabsetzung nach dem Lauf (dB)		-1	-0,5	0	-2	-0,6	-0,3	-6	-0,5	0	-11	0,2	-8	-0,6	-20	-0,5
Kräuselung		keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	signif.	keine	keine	keine	signif.	keine	signif.	keine
MOL 10k (dB)		1,4	0,9	0,7	2	2	1,4	1,2	-1,5	-0,8	2	-1	2,1	-2,5	1,5	-3,8

Anmerkung:

Mit Ausnahme der Probe Nr. 14 wurden sämtliche Proben mit dem simultanen Mehrschicht-Beschichtungsverfahren hergestellt, Probe Nr. 14 wurde mit dem sequentiellen Beschichtungsverfahren hergestellt.

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen ersichtlich ist, sind die Proben der Nr. 1 bis 6 gemäß der Erfindung in der Tonhöhenschwankung, Pegelherabsetzung nach dem Lauf, Einkräuslung und in dem MOL 10k-Wert verbessert. Für die Proben der Nr. 7 bis 15, welche Vergleichsbeispiele sind, wurden jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt.

Patentansprüche

1. Magnetisches Aufzeichnungsmedium, umfassend einen nichtmagnetischen Träger mit wenigstens zwei darauf ausgebildeten magnetischen Schichten, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - diese wenigstens zwei magnetischen Schichten durch aufeinanderfolgendes Aufbringen einer ersten magnetischen Schicht, enthaltend ein erstes ferromagnetisches Pulver und ein erstes Bindemittel auf eine Oberfläche des nichtmagnetischen Trägers und danach einer zweiten magnetischen Schicht, enthaltend ein zweites Bindemittel und ein zweites ferromagnetisches Pulver, während die erste Schicht im Naßzustand ist, ausgebildet sind,
 - die erste magnetische Schicht das erste Bindemittel in einer Menge von 10 bis 27 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ersten ferromagnetischen Pulvers enthält,
 - die zweite magnetische Schicht das zweite Bindemittel in einer Menge von 14 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ferromagnetischen Pulvers, enthält,
 - die Menge des ersten Bindemittels, welches in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, kleiner ist als diejenige des zweiten Bindemittels, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, wobei die Differenz zwischen den beiden 0,5 bis 10 Gew.-Teile beträgt, und
 - das Verhältnis (A/B) der Trockendicke (A) der ersten magnetischen Schicht zu der Trockendicke (B) der zweiten magnetischen Schicht 0,5 bis 3,2 beträgt.
2. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zweite Bindemittel eine -OH- oder -COOM-Gruppe enthält, wobei M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht; das erste Bindemittel $-N^+R_3X^-$, $-SO_3M^-$, $-OSO_3M^-$, $PO_3M_2^-$ oder $-OPO_3M_2^-$ Gruppen enthält, wobei R für eine Alkylgruppe oder Wasserstoff steht, X^- für ein Anion und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht; und die Trockendicke der zweiten magnetischen Schicht 1 bis 3 μm beträgt.
3. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Trockendicke (A) der ersten magnetischen Schicht 1,5 bis 5 μm beträgt.
4. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Trockendicke (B) der zweiten magnetischen Schicht 1,5 bis 2,6 μm beträgt.
5. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das erste ferromagnetische Pulver, welches in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, eine spezifische Oberfläche von 50 m^2/g oder weniger, gemessen mit dem BET-Verfahren, und eine Kristallitgröße von 20 nm (200 Å) oder mehr aufweist.
6. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zweite ferromagnetische Pulver, welches in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, eine spezifische Oberfläche von 25 bis 80 m^2/g , gemessen mit dem BET-Verfahren, und eine Kristallitgröße von 45 bis 10 nm (450 bis 100 Å) aufweist.
7. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das erste Bindemittel, welches in der ersten magnetischen Schicht verwendet wird, Vinylchlorid oder Vinylacetat und $-NR_3X$ als eine polare Gruppe, wobei R für eine Alkylgruppe oder Wasserstoff und X für ein Anion stehen, enthält.
8. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Co-modifiziertes $\gamma-Fe_2O_3$ mit einer Koerzitivkraft (H_c) von 400 bis 900 Oe als zweites ferromagnetisches Pulver verwendet wird und $\gamma-Fe_2O_3$ oder Co-modifiziertes $\gamma-Fe_2O_3$ mit einer Koerzitivkraft von 300 bis 700 Oe als erstes ferromagnetisches Pulver verwendet wird, und die Koerzitivkraft des zweiten ferromagnetischen Pulvers größer als diejenige des ersten ferromagnetischen Pulvers ist, und daß der Unterschied in der Koerzitivkraft zwischen den beiden 100 bis 300 Oe beträgt.
9. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zweite magnetische Schicht eine magnetische Restflußdichte Br von 1500 bis 2500 Gauß aufweist, die erste magnetische Schicht eine magnetische Restflußdichte von 1700 bis 2800 Gauß aufweist, die erste magnetische Schicht eine größere magnetischen Restflußdichte als die zweite magnetische Schicht aufweist und daß der Unterschied in der magnetischen Restflußdichte zwischen den beiden 200 bis 600 Gauß beträgt.
10. Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Rußmenge, die in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist, nicht mehr als 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des ersten ferromagnetischen Pulvers, das in der ersten ferromagnetischen Schicht enthalten ist, beträgt, die Rußmenge, die in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, zumindest 0,5 Gew.-Teile beträgt, die Rußmenge, die in der zweiten magnetischen Schicht enthalten ist, größer als diejenige ist, die in der ersten magnetischen Schicht enthalten ist und daß der Unterschied zwischen den beiden 0,5 Gew.-Teile oder mehr beträgt.